

#3

1c872 U.S. PTO
10/040743
11/01/01

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 24582 호
Application Number

출원년월일 : 2001년 05월 07일
Date of Application

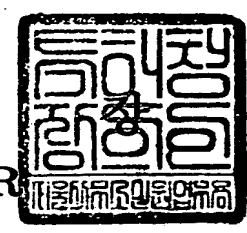
출원인 : 한국수력원자력 주식회사 외 1명
Applicant(s)



2001 년 06 월 14 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.05.07
【발명의 명칭】	우수한 내식성과 기계적 특성을 갖는 지르코늄 합금 핵연료 피복관 및 그 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Nuclear fuel cladding tube of zirconium alloys having excellent corrosion resistance and mechanical properties and process for manufacturing thereof
【출원인】	
【명칭】	한국원자력연구소
【출원인코드】	3-1998-007760-9
【출원인】	
【명칭】	한국수력원자력 주식회사
【출원인코드】	1-2001-015087-2
【대리인】	
【성명】	이원희
【대리인코드】	9-1998-000385-9
【포괄위임등록번호】	1999-051843-1
【포괄위임등록번호】	2001-025055-1
【대리인】	
【성명】	한인열
【대리인코드】	9-1998-000618-1
【포괄위임등록번호】	2001-015158-1
【포괄위임등록번호】	2001-025056-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정용환
【성명의 영문표기】	JEONG, Yong Hwan
【주민등록번호】	571008-1351010
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 103동 502호
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

백종혁

【성명의 영문표기】

BAEK, Jong Hyuk

【주민등록번호】

660101-1811011

【우편번호】

305-345

【주소】

대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 105동 1801호

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

최병권

【성명의 영문표기】

CHOI, Byoung Kwon

【주민등록번호】

590503-1520916

【우편번호】

302-223

【주소】

대전광역시 서구 탄방동 한가람아파트 10동 1304호

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

이명호

【성명의 영문표기】

LEE, Myung Ho

【주민등록번호】

570911-1390914

【우편번호】

305-350

【주소】

대전광역시 유성구 가정동 KIT아파트 13동 404호

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

박상윤

【성명의 영문표기】

PARK, Sang Yoon

【주민등록번호】

571022-1447014

【우편번호】

305-345

【주소】

대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 111동 1601호

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

남철

【성명의 영문표기】

NAM, Cheol

【주민등록번호】

680111-1770025

【우편번호】	305-503
【주소】	대전광역시 유성구 송강동 청송아파트 511동 405호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정연호
【성명의 영문표기】	JUNG, Youn Ho
【주민등록번호】	511028-1408412
【우편번호】	305-333
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 118동 602호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이원희 (인) 대리인 한인열 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	10 면 10,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	10 항 429,000 원
【합계】	468,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 우수한 내식성과 기계적 특성을 갖는 지르코늄 합금 핵연료 피복관 및 그 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 Nb+Sn 첨가량이 0.35~1.0 중량% 인 Zr-aNb-bSn-cFe-dCr-eCu(a=0.05~0.4 중량%, b=0.3~0.7 중량%, c=0.1~0.4 중량%, d=0~0.2 중량% 및 e=0.01~0.2 중량%)의 조성을 갖는 지르코늄 합금 및 상기 조성을 갖는 혼합물을 용해하여 β -단조, β -소입, 열간압출, 필거링, 중간열처리 및 최종열처리를 수행하여 지르코늄 합금 핵연료 피복관을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 경수로 및 중수로형 원자력 발전소의 원자로심 내에서 핵연료 피복관에 유용하게 응용될 수 있다.

【대표도】

도 6

【색인어】

지르코늄 합금, 핵연료 피복관

【명세서】**【발명의 명칭】**

우수한 내식성과 기계적 특성을 갖는 지르코늄 합금 핵연료 피복관 및 그 제조 방법
{Nuclear fuel cladding tube of zirconium alloys having excellent corrosion resistance and mechanical properties and process for manufacturing thereof}

【도면의 간단한 설명】

- 도 1a는 실험합금 1의 1차 중간 진공 열처리 후의 미세 조직이며,
도 1b는 실험합금 1의 2차 중간 진공 열처리 후의 미세 조직이며,
도 1c는 실험합금 1의 3차 중간 진공 열처리 후의 미세조직을 나타낸 것이다.
도 2a는 실험합금 1의 응력이완 열처리 후의 미세조직이며,
도 2b는 실험합금 1의 부분 재결정 열처리 후의 미세조직을 나타낸 것이다.
도 3은 실험합금 1 및 실험합금 18의 부식거동을 나타낸 것이며,
도 4는 Nb 의 첨가량의 변화에 따른 부식특성을 나타낸 것이며,
도 5는 Sn 의 첨가량의 변화에 따른 부식특성을 나타낸 것이며,
도 6은 Nb+Sn 의 첨가량의 변화에 따른 부식특성을 나타낸 것이며,
도 7은 Fe, Cu 및 Cr 의 첨가량의 변화에 따른 부식특성을 나타낸 것이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <11> 본 발명은 우수한 내식성과 기계적 특성을 갖는 지르코늄 합금 핵연료 피복관 및 그 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 Nb+Sn 첨가량이 0.35~1.0 중량% 인 $Zr-aNb-bSn-cFe-dCr-eCu$ ($a=0.05\sim0.4$ 중량%, $b=0.3\sim0.7$ 중량%, $c=0.1\sim0.4$ 중량%, $d=0\sim0.2$ 중량% 및 $e=0.01\sim0.2$ 중량%)의 조성을 갖는 지르코늄 합금 및 상기 조성을 갖는 혼합물을 용해하여 β -단조, β -소입, 열간압출, 필거링, 중간열처리 및 최종열처리를 수행하여 지르코늄 합금 핵연료 피복관을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 경수로 및 중수로형 원자력 발전소의 원자로심 내에서 핵연료 피복관에 유용하게 응용될 수 있다.
- <12> 지르코늄 합금은 핵연료의 피복관, 핵연료집합체 지지격자 및 원자로 내 구조물의 재료로 수 십년 동안 가압경수로(PWR, Pressurized Water Reactor) 및 비등경수로(BWR, Boiling Water Reactor) 원자로에서 널리 응용되어 왔다. 현재까지 개발된 지르코늄 합금 중에서 Sn, Fe, Cr 및 Ni를 포함하는 지르칼로이-2(Zircaloy-2, Sn 1.20~1.70 중량%, Fe 0.07~0.20 중량%, Cr 0.05~1.15 중량%, Ni 0.03~0.08 중량%, 0 900~1500 ppm, Zr 잔부) 및 지르칼로이-4(Zircaloy-4, Sn 1.20~1.70 중량%, Fe 0.18~0.24 중량%, Cr 0.07~1.13 중량%, 0 900~1500 ppm, Ni <0.007 중량%, Zr 잔부) 합금이 가장 널리 사용되고 있다.
- <13> 그러나 최근에는 원자로의 경제성 향상의 일환으로 핵연료의 주기비 절감을 위하여

고연소도 핵연료가 고려되고 있는데, 기존의 지르칼로이-2 및 지르칼로이-4를 핵연료 피복관 재료로 사용하는 경우에 부식 및 기계적 강도 등에 많은 문제점을 야기시키고 있다. 따라서 내식성과 기계적 강도가 우수하여 고연소도 핵연료 피복관으로 사용이 가능한 재료의 개발이 매우 절실한 실정이다. 이에, 본 발명에서는 지르코늄 합금의 내식성에 나쁜 영향을 주는 Sn 을 적게 첨가하고 Nb 을 추가로 첨가하여 내식성의 증가와 인장 및 크립 강도의 감소를 보상하여 고연소도용 새로운 지르코늄합금 핵연료 피복관을 개발하였다. 지르코늄 합금의 내식성과 기계적 특성은 첨가되는 합금원소의 종류와 양에 따라서 매우 크게 변하게 되며 제조공정에 따라서 최종 제품의 제반특성이 크게 좌우되므로 반드시 최적의 제조공정에 따라서 만들어져야 한다.

<14> 종래 Nb 및 Sn이 첨가된 지르코늄 합금 핵연료 피복관 및 그 제조방법으로, 미국특허 제6,125,161호에서는 Sn 0.2~0.7 중량%, Fe 0.18~0.6 중량%, Cr 0.07~0.4 중량%, Nb 0.05~1.0 중량%, N <60 ppm, Zr 잔부로 구성된 합금 및 Sn 0.2~0.7 중량%, Fe 0.18~0.6 중량%, Cr 0.07~0.4 중량%, Nb 0.05~1.0 중량%, Ta 0.01~0.1 중량%, N <60 ppm, Zr 잔부로 구성된 합금의 제조방법을 언급하고 있다. 상기 발명에서 Ta 이 첨가되지 않은 합금에 대하여 열처리변수(accumulated annealing parameter, ΣA)를 첨가되는 Nb 의 함량을 0.5 중량%를 기준으로 다르게 설정하고 있다. 즉, 0.05 중량%<Nb<0.5 중량%일 때는 $-20 < \log \Sigma A_i < -15$ 및 $-18 - 10X_{Nb} < \log \Sigma A_i < -15 - 3.75(X_{Nb} - 0.2)$ 로 제한하고 있고, Nb>0.5 중량%일 때는 $-20 < \log \Sigma A_i < -18 - 2(X_{Nb} - 0.5)$ 로 제한하고 있다.

<15> 미국특허 제5,838,753호에서는 Nb 0.5~3.25 중량%, Sn 0.3~1.8 중량%를 포함한

마르텐사이트(martensite) 구조의 지르코늄 합금을 형성하기 위해 950 °C 이상의 β 영역에서 $\alpha+\beta$ 로부터 α 상변태 온도 이하로 급냉하는 공정과 600 °C 이하에서 압출하여 중공 빌레트(hollow billet)를 제조하고, 압출된 빌레트를 590 °C 이하에서 열처리한 후 필거링(pilgering)과 중간열처리(annealing)를 수행하여 핵연료피복관을 제조하는 방법을 포함하고 있다. 이때, 590 °C에서 최종 열처리하고, 기지금속 내 β -Nb 제 2상 석출물을 결정립 입계 및 입내에 균질하게 분포시켜 높은 조사량(fluence)의 방사조사환경에서 합금의 부식저항성을 향상시키고자 하였다. 또한, β -소입 공정은 250 °C 이하까지 냉각속도를 300 K/sec 이상으로 수행하였으며, 제 2상의 평균크기를 80 nm로 제한하고 있다. 이 특허에서는 Si 150 ppm 이하, C 50~200 ppm 및 O 400~1000 ppm이 추가로 첨가된 합금의 경우에 제 2상의 크기를 60 nm로 제시하였다.

<16> 유럽특허 제0 198 570 B1호에서는 Nb 1.0~2.5 중량% 첨가되고 Cu, Fe, Mo, Ni, W, V, Cr 등의 제3의 원소가 선택적으로 첨가된 지르코늄 합금으로, 두께 1 mm 이하의 얇은 관재를 만드는 제조공정에 관하여 언급하고 있다. β -소입(β -quenching)이 도입되고, β -소입 후 650 °C에서 압출하여 튜브셸(tube shell)을 제조한 후 수 차례의 냉간 압연과 650 °C 이하에서 중간 열처리를 수행하였다. 최종 열처리는 600 °C 이하에서 수행하였으며 Nb을 함유한 석출물의 크기를 80 nm 이하로 유지하면서 균질하게 분포하도록 하였다. 이 특허에서는 Nb 만 1~2.5 중량% 첨가된 합금에 대해서는 압출 후 열처리 온도를 500~600 °C 로 실시하였으며, 바람직하게는 524 °C에서 7.5시간 실시하였고, 최종 열처리를 500 °C로 실시하였으며, 바람직하게는 427 °C에서 4시간 실시하는 것을 제안하고 있다. 또한, 압출 후 튜브셸을 850~1050 °C에서 β 열처리 후 급랭하는 것을 포함하고 있다.

<17> 미국특허 제5,230,758호에서는 Nb 0.5~2.0 중량%, Sn 0.7~1.5 중량%, Fe 0.07~0.14 중량%, Cr 0.025~0.08 중량%, Cr-Ni 321 ppm 이하, Cr 또는 Ni 중 적어도 하나 0.03~0.14 중량%, Fe+Cr+Ni 0.12 중량% 이상, C 220 ppm 이하로 구성된 지르코늄 합금으로 핵연료 피복관을 제조하는 공정 중에서 압출 후 열처리 및 가공공정에 대하여 서술하고 있다. 중간 열처리 온도는 645~704 °C이고, 최종 공정 2단계 전에 β 열처리 공정이 도입되었다.

<18> 상기 선행기술에서도 알 수 있는 바와 같이, 종래 Nb 및 Sn을 포함하고 있는 지르코늄 합금에 있어서, 첨가원소의 종류와 양을 변화시키거나, 가공조건과 열처리 조건을 변화시켜 부식 저항성 및 강도가 향상된 고연소도용 지르코늄 합금 핵연료 피복관을 얻고자 연구를 계속하고 있다.

<19> 이에 본 발명자들은 부식 저항성 및 기계적 특성이 우수한 지르코늄 합금을 개발하기 위해 노력한 결과, Nb+Sn 을 0.35~1.0 중량% 로 첨가한 후 Fe, Cu 및 Cr 을 첨가한 지르코늄 합금 및 그 제조방법을 개발하므로서, 내식성 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<20> 본 발명의 목적은 Nb 0.05~0.40 중량%, Sn 0.3~0.7 중량 %, Fe 0.1~0.4 중량%, Cu 0.01~0.2 중량%, Si 80~120 ppm, O 600~1400 ppm 및 잔부 Zr(단, Nb+Sn 0.35~1.0

중량%)의 조성을 갖는 지르코늄 합금을 제공하는 것이다.

- <21> 또한, 본 발명의 목적은 상기 지르코늄 합금을 제조하는 방법에 있어서,
- <22> 상기 조성을 갖는 혼합물을 용해하여 주괴(ingot)를 제조하는 단계(단계 1);
- <23> 상기 주괴를 β 영역에서 단조(forging)하는 단계(단계 2);
- <24> 용체화 열처리를 수행한 후 냉각시키는 β -소입(β -quenching) 단계(단계 3);
- <25> 압출하는 열간압출(hot-extrusion) 단계(단계 4);
- <26> 3~5 회에 걸친 필거링(pilgering)과 필거링 사이에 수행되는 중간 진공열처리 (intermediate vacuum annealing)를 반복 실시하는 단계(단계 5); 및
- <27> 최종 진공열처리(final annealing)하는 단계(단계 6)로 구성되는 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <28> 상기 목적을 달성하기 위하여,
- <29> 본 발명의 목적은 Nb 0.05~0.40 중량%, Sn 0.3~0.7 중량 %, Fe 0.1~0.4 중량%, Cu 0.01~0.2 중량%, Si 80~120 ppm, O 600~1400 ppm 및 잔부 Zr(단, Nb+Sn 0.35~1.0 중량%)의 조성을 갖는 지르코늄 합금을 제공한다.
- <30> 또한, 본 발명의 목적은 상기 지르코늄 합금을 제조하는 방법에 있어서,
- <31> 상기 조성을 갖는 혼합물을 용해하여 주괴(ingot)를 제조하는 단계(단계 1);
- <32> 상기 주괴를 β 영역에서 단조(forging)하는 단계(단계 2);
- <33> 용체화 열처리를 수행한 후 냉각시키는 β -소입(β -quenching) 단계(단계 3);

- <34> 압출하는 열간압출(hot-extrusion) 단계(단계 4);
- <35> 3~5 회에 걸친 필거링(pilgering)과 필거링 사이에 수행되는 중간 진공열처리 (intermediate vacuum annealing)를 반복 실시하는 단계(단계 5); 및
- <36> 최종 진공열처리(final annealing)하는 단계(단계 6)로 구성되는 제조방법을 제공한다.

<37> 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<38> I. 지르코늄 합금

- <39> 본 발명에서는 하기 표 1에 나타난 지르코늄 합금을 설계하여 합금 주괴(ingot)를 용해하였다. 실험합금 1은 표준합금이고, 실험합금 2~6은 Nb 을 미량 변화시키기 위한 것이고 실험합금 7~10은 Sn 의 첨가량을 변화시킨 경우이다. 또한, 실험합금 11~13은 Fe 의 미량변화를, 실험합금 14~16은 Cu 의 미량변화를 고찰하기 위한 것이며, 실험합금 17~20은 Cr 이 추가로 첨가된 합금에 대한 것으로 Cr 의 미량첨가 효과를 보기 위한 것이다.

<40> _____

【표 1】

실험합금	Nb (중량%)	Sn (중량%)	Fe (중량%)	Cr (중량%)	Cu (중량%)	Si (ppm)	O (ppm)	Zr
1	0.19	0.49	0.20	-	0.09	78	1040	잔부
2	0.06	0.48	0.22	-	0.11	99	1205	잔부
3	0.11	0.52	0.25	-	0.12	80	998	잔부
4	0.15	0.51	0.18	-	0.07	110	1156	잔부
5	0.26	0.54	0.21	-	0.10	102	980	잔부
6	0.38	0.50	0.24	-	0.11	95	1245	잔부
7	0.21	0.32	0.22	-	0.09	104	790	잔부
8	0.19	0.43	0.21	-	0.08	108	899	잔부
9	0.22	0.59	0.24	-	0.12	93	1017	잔부
10	0.20	0.71	0.22	-	0.11	97	1317	잔부
11	0.17	0.49	0.11	-	0.09	120	994	잔부
12	0.19	0.46	0.29	-	0.07	111	958	잔부
13	0.22	0.48	0.38	-	0.10	102	1199	잔부
14	0.24	0.52	0.20	-	0.02	89	981	잔부
15	0.22	0.50	0.21	-	0.05	92	876	잔부
16	0.20	0.49	0.18	-	0.22	107	1089	잔부
17	0.22	0.49	0.31	0.05	0.01	121	1202	잔부
18	0.21	0.46	0.32	0.11	0.11	122	1187	잔부
19	0.19	0.47	0.30	0.16	0.08	100	1163	잔부
20	0.21	0.49	0.29	0.21	0.10	94	1249	잔부
Zircaloy-4	-	1.38	0.2	0.1	-	-	1400	잔부

<41> Sn 은 강도증가 측면에서 중요한 원소로, 너무 많이 첨가되면 내식성이 감소된다고 알려지고 있어서 본 발명에서 Sn 의 첨가량을 0.3~0.7 중량% 범위로 제한하여 강도값의 큰 감소 없이 내식성을 향상시키고자 하였다.

<42> Nb 은 석출강화를 발생시켜 인장강도와 크립강도를 향상시키고 내식성 및 수소흡수 저항성을 높이는데 탁월한 효과가 있다고 밝혀지고 있다. 특히, 본 발명에서는 Nb 의 첨가량을 0.05~0.4 중량%로 제한하여 Sn 감소에 따른 강도감소를 보상하고 LiOH에서 내

식성을 향상시키고 수소흡수 분율을 감소시키고자 하였다. 즉, Sn+Nb 의 전체 첨가량을 1 중량% 이내로 제한하여 매우 탁월한 내식성의 향상을 도모할 수 있었다.

<43> Fe, Cr 및 Cu 는 석출물을 형성하여 내식성 향상에 크게 기여하고 크립강도를 증가시키는 역할을 하므로 반드시 미량으로 첨가되어야 할 원소이다. 본 발명에서는 Fe 0.1~0.4 중량%, Cr 0.05~0.2 중량%, Cu 0.01~0.2 중량%로 각각 첨가범위를 제한하여 내식성을 크게 증가시킬 수 있었다. 그러나 Fe, Cr, Cu 첨가량이 상기의 범위 보다 적으면 그 첨가 원소의 영향이 아주 미미하였고, 너무 많이 첨가되면 내식성은 오히려 나빠지고 가공성이 급격히 감소하였다.

<44> Si 는 부식속도의 천이 시점을 늦추고 수소흡수량을 감소시키는 원소로, 본 발명에서 첨가되는 Si 의 범위는 80~120 ppm로 제한하였고 이 때 그 효과가 탁월하였다.

<45> 산소는 인장 및 크립 강도를 향상시키는 목적으로 첨가하였으며, 600 ppm 이하에서는 그 효과가 거의 나타나지 않았고, 1400 ppm 이상에서는 가공상의 문제점을 발생시켰다. 따라서 본 발명에서 첨가되는 산소의 범위는 600~1400 ppm으로 제한하였다.

<46> 본 발명에서 사용되는 Nb 이 포함된 지르코늄 합금은 Nb 0.05~0.40 %, Sn 0.3~0.7 %, Fe 0.1~0.4 %, Cu 0.01~0.20 %, Si 80~120 ppm, O 600~1400 ppm 및 Zr 잔부로 구성되는 것이 바람직하다. 단, Nb+Sn 0.35~1.0 중량% 이다.

<47> 또한, Nb 0.05~0.40 %, Sn 0.3~0.7 %, Fe 0.1~0.4 %, Cr 0.05~0.20 %, Cu 0.01~0.20 %, Si 80~120 ppm, O 600~1400 ppm 및 Zr 잔부로 구성되는 것이 바람직하다. 단, Nb+Sn 0.35~1.0 중량% 이다.

<48> 더욱 바람직하게는, Nb 0.2%, Sn 0.5 %, Fe 0.2%, Cu 0.1%, Si 100 ppm, O 1200 ppm 및 Zr 잔부, 또는 Nb 0.2%, Sn 0.5 %, Fe 0.3%, Cr 0.15%, Cu 0.1%, Si 100 ppm, O 1200 ppm 및 Zr 잔부로 구성되어진 지르코늄 합금이 핵연료 피복관에 적합하다.

<49> II. 지르코늄 합금의 제조방법

<50> 상기 지르코늄 합금을 제조하는 방법은,

<51> 상기 조성을 갖는 혼합물을 용해하여 주괴(ingot)를 제조하는 단계(단계 1);

<52> 상기 주괴를 β 영역에서 단조(forging)하는 단계(단계 2);

<53> 1015~1075 °C에서 용체화 열처리를 수행한 후 냉각시키는 β -소입(β -quenching) 단계(단계 3);

<54> 600~650 °C에서 압출하는 열간압출(hot-extrusion) 단계(단계 4);

<55> 3~5 회에 걸친 필거링(pilgering)과 필거링 사이에 수행되는 중간 진공열처리 (intermediate vacuum annealing)를 550~640 °C 온도범위에서 반복 실시하는 단계(단계 5); 및

<56> 460~540 °C에서 최종 진공열처리(final annealing)하는 단계(단계 6)로 구성되어 있다.

<57> 단계 1은 Nb 을 비롯한 Sn, Fe, Cr, Cu, Si, O 등의 합금원소를 혼합 후 용해 (ingot melting)하여 주괴를 제조한다.

<58> 단계 2는 잉곳 내의 주괴조직을 파괴하기 위해 상기 주괴를 1000~1200 °C의 β 영

역에서 단조(forging)를 수행한다.

<59> 단계 3은 β -소입(β -quenching)에서 합금조성을 균질화하기 위하여 1015~1075 °C 의 β 영역에서 용체화 열처리를 수행한 후 급냉하여 마르텐사이트(martensite) 조직 및 위드만슈테텐(widmanstatten) 조직을 얻는다. 이와 같은 β -소입 공정은 기지금속 내 석출물의 크기를 균일하게 분포시키고 크기를 제어하기 위해서 수행되어진다.

<60> 단계 4는 상기 β -소입된 재료를 중공 빌레트(hollow billet)로 가공한 후 열간압출(hot extrusion)하여 필거링(pilgering)에 적합한 압출체(extruded shell)를 제조한다. 이때, 바람직한 열처리 온도는 600~650 °C 이고, 더욱 바람직하게는 630 °C 이다.

<61> 단계 5는 상기 압출체는 1차 필거링 후 TREX(Tube Reduced Extrusion)를 제조한 다음 중간 진공열처리(intermediate vacuum annealing)를 수행한다. 중간 진공 열처리된 TREX는 2~4 번의 필거링을 수행하여 핵연료 피복관을 가공한다. 전체 3~5 회에 걸친 필거링과 필거링 사이의 중간 진공열처리(intermediate vacuum annealing)를 수행하는데 재결정 조직을 만드는 것이 목적이며, 중간 진공열처리는 550~650 °C에서 2~3 시간동안 진공에서 수행되는 것이 바람직하다.

<62> 단계 6은 핵연료피복관의 내식성 및 기계적 성능을 크게 변화시키는 최종 진공열처리(final vacuum annealing)를 수행하는데, 본 발명에서 고려된 합금에서 최종 열처리 온도의 범위는 460~540 °C 의 온도범위에서 수행되어야 부식 저항성과 기계적 특성이 우수하였고, 더욱 바람직하게는 470~520 °C에서 2.5시간 수행되는 것이다.

<63> 이하 본 발명의 실시예를 다음에 의하여 설명한다.

<64> 그러나, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<65> <실시예> 지르코늄 합금 핵연료피복관의 제조

<66> 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 지르코늄 합금에 첨가되는 원소의 미량 첨가효과를 확인하기 위하여 $Zr-aNb-bSn-cFe-dCr-eCu$ ($a=0.05\sim0.4$ 중량%, $b=0.3\sim0.7$ 중량%, $c=0.1\sim0.4$ 중량%, $d=0\sim0.2$ 중량%, $e=0.01\sim0.2$ 중량%, 단, $a+b=0.35\sim1.0$ 중량%)로 이루어진 혼합물을 진공 아크 용해로를 이용하여 잉곳을 제조하였다. 잉곳 내의 주괴조직을 파괴하고자 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 β 영역에서 단조를 수행하였으며, 다시 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 용체화 열처리를 수행하여 합금원소를 보다 균일하게 분포시킨 후 급냉하는 β -소입 공정을 거쳐 마르텐사이트(martensite) 또는 위드만슈테텐(widmanstatten) 조직을 얻었다. β -소입된 재료는 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열간가공하여 냉간가공에 적합한 압출체(extruded shell)를 제조하였다. 압출체는 1차 필거링(pilgering)을 수행하여 TREX(Tube Reduced Extrusion)를 제조한 후 진공열처리를 $580\sim640\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 수행하였고, 이 때 열처리 시간은 $0.5\sim3$ 시간이었다. 진공 열처리된 TREX는 2~4 번의 필거링을 수행하여 외경 95 mm, 두께 0.57 mm의 핵연료 피복관을 가공하였다. 필거링 사이의 중간 진공열처리를 $570\sim610\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2~3 시간씩 수행하고, 최종 진공열처리는 $460\sim540\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2~3 시간 수행하여 지르코늄 합금 핵연료 피복관을 제조하였다.

<67> <실험예 1> 제조공정 별 미세조직의 변화

<68> 실시예에서 실험합금 1(표준합금)의 제조공정 별 미세조직을 관찰한 광학현미경 사진을 도 1에 나타내었다. 미세조직 관찰시편은 #2000 SiC 연마지까지 연마한 후 HF(10 중량%) + HNO_3 (45 중량%) + H_2O (45 중량%)로 에칭하여 준비하였다.

<69> 미세조직은 편광현미경을 이용하여 관찰한 결과, 1차 중간 진공열처리를 590 °C에서 3 시간 동안 수행하였을 때 가공방향으로 약간 찌그러진 가공조직을 갖고며 완전 재결정된 조직을 나타내고 있었다. 이어서 수행된 2차 및 3차 중간 진공열처리는 570 °C에서 2 시간 동안 수행되었는데 모두 재결정이 완성된 형태를 나타내고 있었으며, 가공에 따른 결정립의 신장(elongation)은 1차 후 중간 진공열처리 후의 미세조직보다 감소하고 있었다. 실시예에서 언급한 합금에 대한 중간 진공열처리를 550~640 °C 온도범위로 설정하였을 때 우수한 내식성 및 기계적 특성을 나타냈으며, 특히 공석온도 이하인 560~590 °C에서 진공열처리를 수행하였을 때는 매우 우수한 부식 및 기계적 성질을 나타내었다.

<70> <실험예 2> 최종 미세조직 관찰

<71> 상기 실시예에서 실험합금 1(표준합금)을 최종 필거링한 후 최종 진공열처리를 응력이완 열처리 조건인 470 °C와 부분 재결정 조건인 520 °C에서 2.5 시간 수행하여 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 시편을 준비하여 각 경우에 대한 미세조직을 관찰하였다.

<72> 도 2는 상기 경우에 대한 미세조직을 나타낸 것이다. 두 조직 모두 의도한 형태의 조직을 나타내고 있었으며 이 온도범위(470~520 °C)에서 최종 진공열처리를 수행하였을 때 매우 바람직한 부식 및 기계적 특성을 얻을 수 있었다.

<73> <실험예 3> 부식시험

<74> 상기 실시예에서 실험합금 1~20의 부식 저항성을 알아보기 위해, 360 °C (18.9 MPa)의 물, 400 °C (10.3 MPa) 수증기 분위기 및 360 °C의 70 ppm LiOH 수용액의 3가지 조건에서 450일 동안 부식시험을 실시하였다. 판재 및 판재는 부식 시험편으로 가공하여 표면조건을 동일하게 하기 위하여 #1200 SiC 연마지로 연마하고, 초음파세척을 한 후 HF(5 중량%) + HNO₃(45 중량%) + H₂O(50 중량%)의 혼합용액에서 산세하였다. 부식저항성의 평가는 오토클레브(autoclave)에서 주기적으로 시험편을 꺼내어 부식에 따른 무게증가량을 측정하여 수행하였다.

<75> 도 3에서는 실험합금 1 및 18에 대한 각 부식시험 조건에서 부식시간에 따른 부식거동을 나타낸 것이다. 비교예의 지르칼로이-4 피복판과 비교할 때 실험합금 1과 실험합금 18은 매우 우수한 내식성을 나타냈다. 특히, 70 ppm LiOH에서 본 발명합금의 내식성은 비교예의 지르칼로이-4에 비하여 매우 우수한 특성을 나타내었으며, 최종 진공 열처리를 460~540 °C 온도범위에서 수행된 시험편의 내식성은 보다 우수하였으며 450일 부식시험 후 수소흡수 분율은 비교예의 지르칼로이-4에 비하여 약 1/3 정도 감소하여 7~10 % 정도를 나타내었다.

<76> 도 4에서는 첨가되는 주요 합금원소인 Nb의 변화에 따른 360 °C 물에서 450일 부식시험 후 영향을 나타낸 것으로, Zr-aNb-0.5Sn-0.2Fe-0.1Cu-0.01Si-0.120 합금에서 무게증가량이 최저가 되는 Nb의 범위는 0.05~0.4 중량%이었고, 그 범위 중 하나 이상에서는 무게증가량은 오히려 증가하였다. 따라서 본 발명에서 Nb의 첨가량을 0.05~0.4 중량% 범위에서 첨가하는 것이 가장 우수한 내식성을 나타내었다.

<77> 도 5는 Zr-0.2Nb-bSn-0.2Fe-0.1Cu-0.01Si-0.120 합금에서 첨가되는 Sn 의 함량을 변화시켜 360 ℃ 물과 70 ppm LiOH 수용액에서 부식시험을 450일 수행하면 부식시험 조건에 따른 상반된 부식거동을 나타낸 것으로서, 360 ℃ 물에서는 Sn 의 첨가량이 증가하면 내식성은 감소하였으나, 360 ℃ LiOH에서는 Sn 의 첨가량이 증가하면 내식성은 증가하였다. 즉, 물 분위기에서는 Sn 이 0.7 중량% 이하로 첨가하여야 우수한 내식성을 발휘하며, LiOH 부식 분위기에서는 Sn 이 최소한 0.3 중량% 이상 함유해야 내식성이 우수하였다. 따라서 Zr-0.2Nb-bSn-0.2Fe-0.1Cu-0.01Si-0.120 합금에서 두 부식시험 조건에서 모두 우수한 내식성을 갖도록 하기 위해서 Sn 의 첨가범위를 0.3~0.7 중량% 로 제한하였다.

<78> 도 6에는 Nb+Sn 의 첨가량이 내식성에 미치는 영향을 보여주고 있는데 우수한 내식성을 갖기 위해서는 두 합금의 중량을 합쳐서 1.0 중량% 이하일 때였다. 그러므로 Zr-aNb-bSn-0.2Fe-0.1Cu-0.01Si-0.120 합금에서 우수한 내식성을 갖기 위해서는 Nb 은 0.05~0.4 중량% 이고, Sn 은 0.3~0.7 중량% 이어야 하며, 바람직하게는 Nb+Sn 은 0.35~1.0 중량% 이어야 한다. 특히 Nb 이 0.2 중량% 이고, Sn 이 0.5 중량%일 때 비교예 지르칼로이-4에 비하여 360 ℃ 물에서 내식성은 2배 이상 증가하였다.

<79> 도 7은 Fe, Cu, Cr 의 첨가량을 미량 변화시켰을 때 부식특성의 영향을 나타낸 것으로, Fe 는 0.1~0.4 중량% 범위로 첨가될 때 내식성에 좋은 영향을 미쳤고, Cu 및 Cr 은 각각 0.01~0.2 중량% 및 0.05~0.2 중량% 범위에서 우수한 내식성을 나타내었다. 즉, Fe+Cu+Cr 첨가량은 최대 0.8 중량% 미만으로 제한하여 내식성을 향상시킬 수 있었다.

<80> <실시예 4> 인장시험

<81> 상기 실시예에 의하여 제조된 실험합금의 인장강도를 알아보기 위한 인장시험은 상온에서 각기 ASTM-E8 규격에 따라 10톤 용량의 만능재료시험기를 이용하여 수행하였다. 사용된 시험시편은 냉간가공 사이 중간 진공열처리온도와 최종 진공 열처리온도를 변화시킨 모든 시편에 대하여 인장특성을 평가하였다. 이때 비교예로 지르칼로이-4를 사용하였다.

<82> 표 2는 최종열처리 온도에 따른 인장강도를 나타낸 것으로, 비교예의 지르칼로이-4 합금과 비슷한 특성을 나타내었으며, 본 발명의 실시예 합금의 인장특성은 비교예의 지르칼로이-4 합금 보다 우수하였다.

<83>

【표 2】

실험합금	지르코늄합금의 상온 인장강도			
	항복강도(MPa)		인장강도(MPa)	
최종열처리	470 ℃	520 ℃	470 ℃	520 ℃
1	558	536	703	654
2	543	531	696	647
3	549	537	697	648
4	554	542	701	648
5	552	540	710	655
6	550	539	709	656
7	553	528	698	648
8	548	534	701	653
9	556	539	705	659
10	565	544	713	663
11	558	531	700	651
12	559	537	702	658
13	561	540	705	662
14	557	537	702	657
15	561	542	708	661
16	558	539	709	659
17	569	549	712	662
18	572	548	713	661
19	570	553	719	668
20	576	559	722	690
Zircaloy-4	506	465	682	626

<84> <실험예 4> 크립시험

<85> 상기 실시예에 의하여 제조된 실험합금의 크립속도를 알아보기 위해 400 ℃에서 시편에 150 MPa의 일정 하중을 가하여 240시간 동안 크립 시험을 수행하여 비교예의 지르칼로이-4의 결과와 비교하였다. 정상상태 크립속도는 상기 실시예의 Nb 을 포함한 지르코늄 합금의 크립 특성을 나타내므로 크립 저항성의 분석의 척도로 사용하였다.

<86> 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 지르코늄 합금은 비교예의 지르칼로이-4에 비하여 크립 속도가 낮게 나타나 크립 저항성이 우수한 것으로 나타났다.

<87> 【표 3】

실험합금	Nb이 포함된 지르코늄합금의 크립속도, $\times 10^{-17}$ %/sec	
	470 ℃	520 ℃
1	12.5	7.4
2	14.7	9.5
3	13.8	9.2
4	12.7	8.7
5	12.1	7.5
6	11.4	6.4
7	13.5	9.2
8	13.2	8.8
9	12.6	7.8
10	11.6	6.9
11	12.7	8.3
12	12.3	7.9
13	11.9	7.2
14	12.9	7.9
15	12.2	7.2
16	11.7	6.7
17	6.3	2.8
18	5.7	2.5
19	5.5	1.7
20	4.9	1.2
Zircaloy-4	18.2	11.4

【발명의 효과】

<88> 상술한 바와 같이, Nb+Sn 의 첨가량이 0.35~1.0 중량% 인 본 발명의 지르코늄 합금은 Fe 0.1~0.4 중량%, Cu 0.01~0.2 중량% 및 Cr 0.05~0.2 중량% 로 첨가되었을 때는 내식성 및 기계적 특성은 크게 향상되었다. 또한 이들 합금은 본 발명에서 제시한 제조공정에 따른 최적의 열처리 조건의 제어에 의하여 매우 우수한 내식성과 기계적 강도를 얻을 수 있어 경제적이며, 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 Nb 을 함유한 지르코

늄 합금은 고연소도의 운전조건에서 건전성을 유지할 수 있어 경수로 및 중수로형 원자력 발전소 원자로심 내에서 핵연료피복관 등으로 매우 유용하게 사용될 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

Nb 0.05~0.4 중량%, Sn 0.3~0.7 중량%, Fe 0.1~0.4 중량%, Cu 0.01~0.2 중량%, Si 80~120 ppm, O 600~1400 ppm 및 잔부 Zr 의 조성을 갖는 지르코늄 합금.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, Nb+Sn 의 첨가량이 0.35~1.0 중량% 인 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, Nb 0.2 중량%, Sn 0.5 중량%, Fe 0.2 중량%, Cu 0.1 중량%, Si 100 ppm, O 1200 ppm 및 잔부 Zr 의 조성을 갖는 지르코늄 합금.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, Cr 이 추가로 0.05~0.2 중량% 첨가되는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

【청구항 5】

제 4항에 있어서, Nb+Sn 의 첨가량이 0.35~1.0 중량% 인 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금.

【청구항 6】

제 4항에 있어서, Nb 0.2 중량%, Sn 0.5 중량 %, Fe 0.3 중량%, Cr 0.15 중량%, Cu 0.1 중량%, Si 100 ppm, O 1200 ppm 및 잔부 Zr 의 조성을 갖는 지르코늄 합금.

【청구항 7】

지르코늄 합금을 제조하는 방법에 있어서,
상기 조성을 가진 혼합물을 용해하여 주괴(ingot)를 제조하는 단계(단계 1);
상기 주괴를 β 영역에서 단조(forging)하는 단계(단계 2);
1015 ~1075 °C에서 β -소입(β -quenching)하는 단계(단계 3);
600~650 °C에서 열간압출(hot-extrusion)하는 단계(단계4);
3 ~5 회에 걸친 필거링(pilgering)과 550~640 °C에서 중간 진공열처리(intermediate vacuum annealing)를 반복 실시하는 단계(단계 5); 및
460~540 °C에서 최종 진공열처리(final annealing)하는 단계(단계 6)로 구성되는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금의 제조방법.

【청구항 8】

제 7항에 있어서, 상기 열간압출은 630 ℃에서 실시하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금의 제조방법.

【청구항 9】

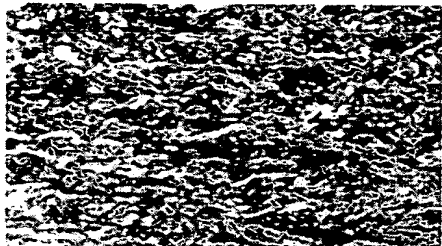
제 7항에 있어서, 상기 중간 진공열처리는 570~610 ℃에서 2~3 시간 실시하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금의 제조방법.

【청구항 10】

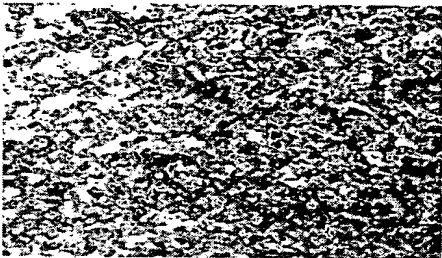
제 7항에 있어서, 상기 최종 진공열처리는 470~520 ℃에서 실시하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금의 제조방법.

【도면】

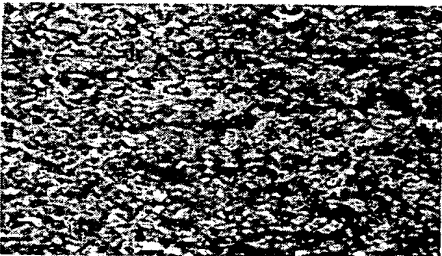
【도 1a】



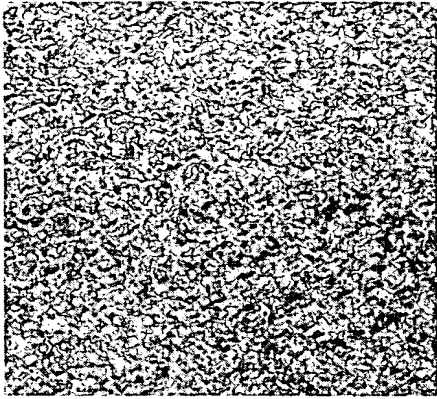
【도 1b】



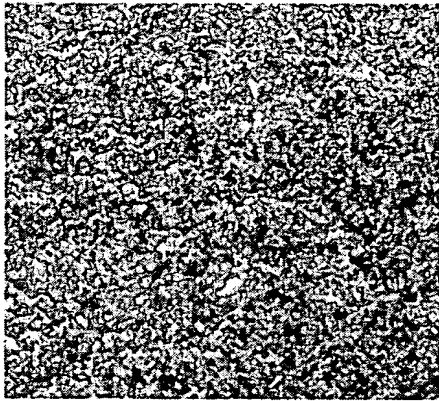
【도 1c】



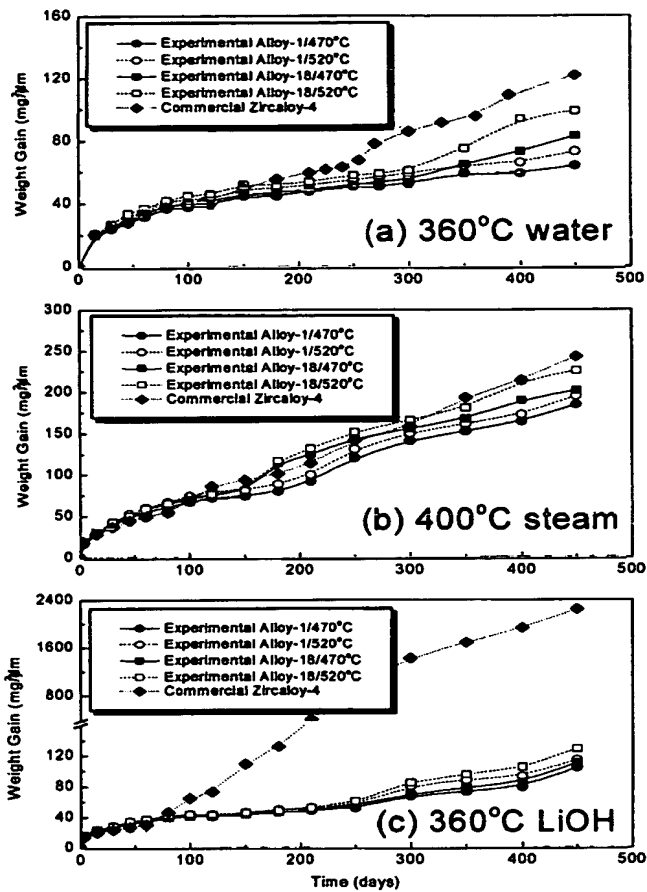
【도 2a】



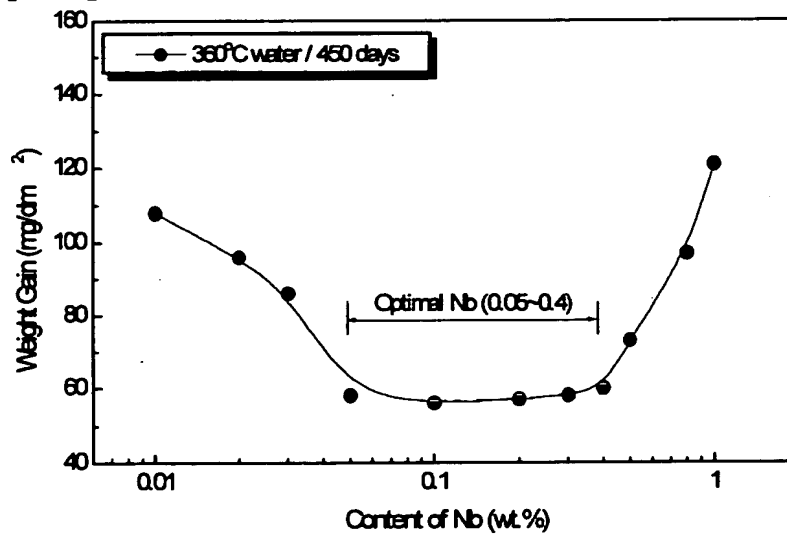
【도 2b】



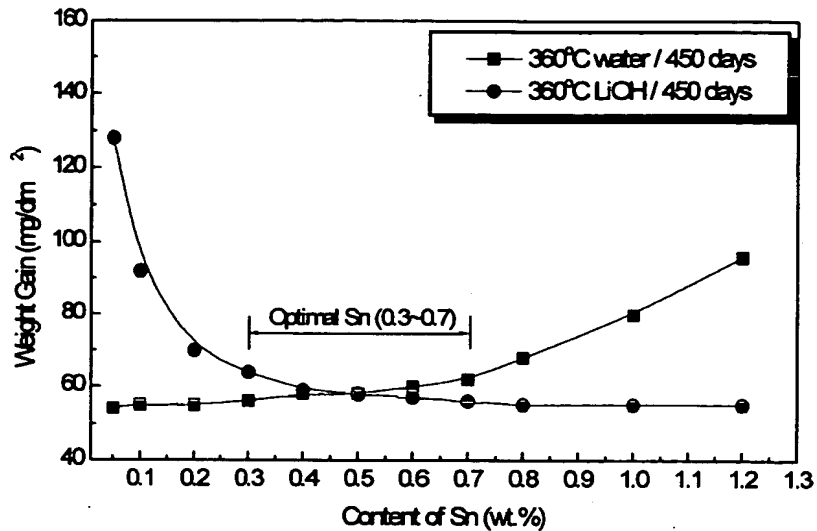
【도 3】



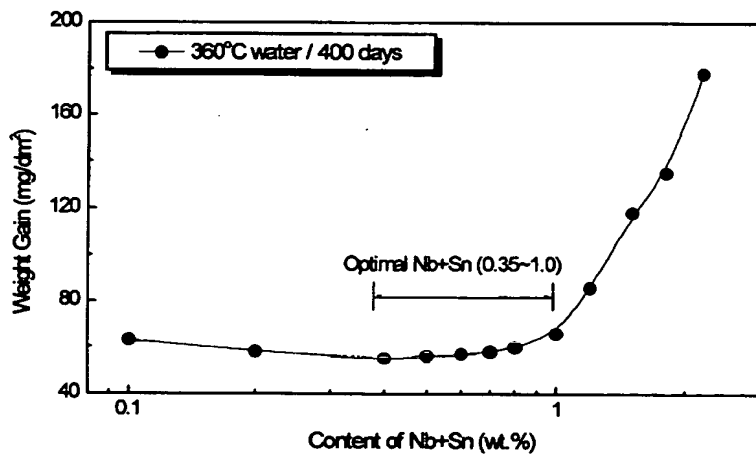
【도 4】



【도 5】



【도 6】



【도 7】

